PCT/JP 03/09176

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

13.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 7月18日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-210123

[ST. 10/C]:

[JP2002-210123]

REC'D 0 3 OCT 2003

VIPO POT

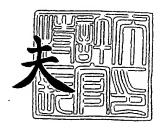
出 願 人 Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



G

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140411000

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 5/24

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイ

ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 後藤 和也

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイ

ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 古賀 一城

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

# 【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリプレグ及びそれを用いた繊維強化複合材料の製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 補強繊維からなるシート状補強基材にマトリックス樹脂を含 浸してなるプリプレグであって、シート状補強基材の片面のみが一面に樹脂で覆 われており、樹脂含浸率が40%以上、95%以下であるプリプレグ。

【請求項2】 補強繊維が炭素繊維である請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 シート状補強基材の形態が、補強繊維束を一方向に引きそろ えた一方向材、織物またはステッチングシートのいずれかである請求項1または 2記載のプリプレグ。

【請求項4】 シート状補強基材の繊維目付けが $400g/m^2$ 以上である 請求項 $1\sim3$ いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項5】 マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物である請求項1~4 いずれか一項記載のプリプレグ。

【請求項6】 請求項1~5いずれか一項記載のプリプレグを用いたオーブン成形法による繊維強化複合材料の製造方法において、まず室温以上50℃以下、圧力が50Torr以下の条件で脱気し、次に圧力を50Torr以下に保ったまま成形温度まで昇温することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項7】 前記昇温速度が、成形温度より少なくとも20℃低い温度から成形温度までの昇温において1℃/分以下である請求項6記載の繊維強化複合材料の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

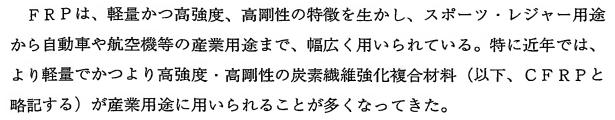
本発明は、繊維強化複合材料(以下、FRPと略記する。)を成形する為の中間材料であるプリプレグ及びそのプリプレグを用いたFRPの製造方法に関する

[0002]

【従来の技術】

0

2/



#### [0003]

産業用途の中でも列車車両や航空機の機体などの構造部材に用いられるCFRPは、プリプレグを中間材料として用い、オートクレーブ成形で製造されることが一般的である。これはオートクレーブを用いて高圧下で成形することにより、成形品中のボイドを低減し、成形品の強度を期待された通りに発現させ、また表面のピンホールの発生を抑え、外観のきれいな成形品を得ることを目的としている。

#### [0004]

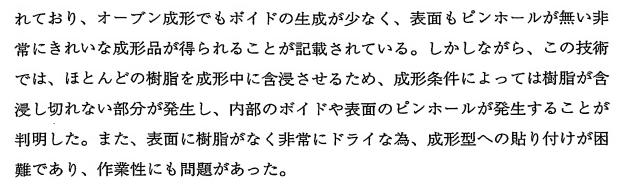
しかしながら、オートクレーブの設備は非常に高価なため、新規に導入することは困難であるばかりでなく、一旦導入するとそのオートクレーブの大きさにより成形品の大きさが制限され、それより大きな成形品の製造が事実上不可能となる。

#### [0005]

このような問題に対し、脱オートクレーブ、低コスト成形の開発が盛んに行われており、その代表的なものとしては、真空、大気圧のみの低圧下で成形する、オーブン成形(または真空バグ成形などとも呼ばれる。)がある。オーブン成形は大気圧以外に圧力を加えないので、オートクレーブのようなしっかりした耐圧力容器でなくても良く、温度さえ上げることができる炉(オーブン)があれば成形できる。断熱ボードと熱風ヒーターといった簡便な設備でも成形可能である。ただし圧力を加えないので、成形品中にボイドが残りやすく、成形品はオートクレーブでの成形品に比べて強度が低い、あるいは表面にピンホールが発生するという問題があった。

#### [0006]

このような問題に対しても近年解決策が講じられつつある。例えばWO 00 /27632には樹脂層と補強繊維層からなる材料に関する技術について開示さ



## [0007]

#### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレープを用いず、真空圧のみの低圧下での成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、強度と外観に優れたFRPを得ることができるプリプレグ及びそのプリプレグを用いたFRPを提供することである。

#### [0008]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の第一の要旨は、補強繊維から成るシート状補強基材にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグにおいて、片面のみ一面に樹脂が覆われており、樹脂含浸率が40%以上、95%以下であることを特徴とするプリプレグである。また、本発明のプリプレグは、補強繊維から成るシート状補強基材の繊維が炭素繊維であることが好ましい。また本発明のプリプレグは、補強繊維から成るシート状補強基材が、織物、ステッチングシート、不織布または補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、のいずれかであることが好ましい。そして、本発明のプリプレグは、繊維から成るシート状補強基材の繊維目付けが400g/m²以上であることが好ましい。更に、本発明のプリプレグは、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂であることが好ましい。

#### [0009]

更に、本発明の第二の要旨は、このプリプレグを用いたオーブン成形法を用いたFRPの製造方法において、まず室温以上50℃以下、圧力が50Torr以下の条件で30分以上6時間以下脱気し、次に圧力を50Torr以下に保ったまま成形温度まで昇温することを特徴とするFRPの製造方法である。



#### 【発明の実施の形態】

本発明の構成について説明する。本発明のプリプレグに用いられるシート状補強基材に用いられる補強繊維としては特に制限はなく、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維、ボロン繊維、スチール繊維、等が例示できるが、得られるFRPの性能、特に軽量で高強度、高剛性の機械物性の得られる炭素繊維が好ましく用いられる。

# [0011]

本発明のプリプレグに用いられるシート状補強基材の形態としても特に制限はなく、平織、綾織若しくは朱子織といった織物、繊維束を一方向若しくは角度を変えて積層したような状態のものをほぐれないようにステッチしたNCF(ノンクリンプトファブリック)に代表されるステッチングシート、マット状物、または補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、等が例示できるが、取り扱い性に優れた織物、あるいはステッチングシートが好適に用いられる。

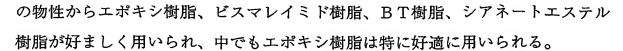
#### [0012]

また、本発明のプリプレグにおけるシート状補強基材の繊維目付けは、400 g/m  $^2$ 以上であることが好ましい。本発明のプリプレグは脱気回路を有しながら、尚且つ、成形中に補強基材の隅々にまで樹脂が移動し、完全に含浸して成形品内部のボイドや表面のピンホールを発生しないものであるので、シート状補強基材がある程度厚いものに適している。繊維目付けでいうならば400 g/m  $^2$ 以上のシート状補強基材が適している。600 g/m  $^2$ 以上であれば更に好ましく、700 g/m  $^2$ 以上は特に好ましい。

#### [0013]

本発明のプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としても特に制限はなく、 熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂のいずれをも用いることができるが、プリプレグと してのタックやドレープなどの取り扱い性、成形性からは熱硬化性樹脂が好適に 用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエ ステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネ ートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、等が例示できるが、作業性、硬化物

6



# [0014]

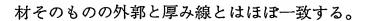
本発明のプリプレグは、一方の面のみが一面樹脂に覆われており、かつ、樹脂 含浸率が40%以上、95%以下である必要がある。

まず、樹脂含浸率の測定方法について図1及び図2を用いて詳しく説明する。図1は一方向に補強繊維が配列したシート状補強基材の、補強繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。プリプレグの詳しい製造方法については後述するが、本発明に係るプリプレグの製造方法においては、樹脂は一方の面(図1では下方)より供給され、他方の面(図1では上方)に向かってシート状補強基材に含浸されていく。まず、図1では樹脂が含浸された部分を斜線で示した。シート状補強基材の幅方向に対してカットしてその断面をレンズ等で拡大して観察する。尚、カットはかみそりのような鋭利な刃物を用い、何度もなぞらずに一度でカットする。また、観察する際の拡大倍率は50~100倍程度が好適である。

# [0015]

次に、断面を観察し、樹脂が樹脂供給側から最も遠くまで到達している点、図 1においては最上点を決定する。図1ではA点が樹脂の最上点である。シート状 補強基材の平均厚み t、補強基材の最下端からA点までの距離 a を求めることで 、樹脂含浸率は下記(1)式で決定される。

尚、シート状補強基材の平均厚み t は次のようにして決定する。図1におけるプリプレグの断面の最下端及び最上端をそれぞれなめらかに結び、実質的に補強繊維が存在する箇所の最上端及び最下端をそれぞれなめらかに結んだ線(これをそれぞれの厚み線とする)の間をそのシート状補強基材の厚みとする。但し、最上端の厚み線は、表面付近の繊維の一部が毛羽立つなど、カットによって生じた部分は無視して形成する。10点の厚みを測定し、誤差がわずかであることを確認したのち、各データを平均したものをそのシート状補強基材の平均厚み t とする。尚、一方向に繊維を引き揃えたシート状補強基材の場合は、樹脂を除いた基



# [0016]

また、樹脂の最上点を求めるには、補強繊維に対して垂直な断面から観察する のが見やすいため、いろいろな方向に積層されたマルチアキシャルのステッチン グシートなどの場合は、適宜見やすい角度からの断面写真を撮って観察する。

## [0017]

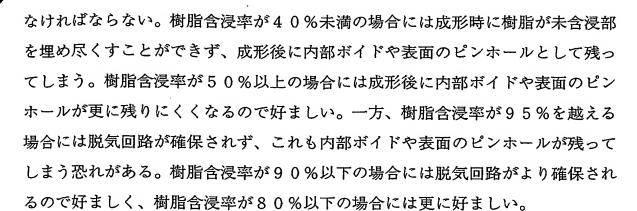
一方、図2は、織物の一例として、シート状補強基材が平織である場合の、経 糸または緯糸の補強繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式 図である。織物の場合は、目開き部に沿って樹脂が移動するケースが多いので、 樹脂が目開き部を通る断面で観察することが好ましい。この条件を満たすように 、一方向に繊維が配列した補強基材に対して説明したのと同様にカットし、切断 面を観察して、樹脂が樹脂供給側から最も遠くまで到達している点、図2においては最上点を決定する。図2の場合はB点が樹脂の最上点である。断面を拡大して観察した写真より、補強基材の下端からB点までの距離をb、このシート状補 強基材の平均厚みをtとして、樹脂含浸率は式(2)により表される。尚、織物の場合は前述の一方向に繊維を引き揃えた補強基材の場合と異なり、シート状補 強基材の外郭と厚み線とは一致しない(図2参照)。

#### [0018]

オートクレーブを使用せず、すなわち、成形中に加圧をせずに真空圧のみでプリプレグを成形する場合、材料としてシート状補強基材内部を脱気するための脱気回路の確保が重要であり、この点はこれまでの先行技術でも指摘されてきた。しかしながら脱気回路が大きすぎても、逆に成形後に脱気回路が残ってしまい、内部ボイドや表面ピンホールの原因となってしまっていた。そこで、本発明者等はプリプレグにおける脱気回路の適切な大きさについて検討した結果、樹脂含浸率がある適切な範囲において、十分な脱気回路を確保しながら、尚且つ成形時の樹脂の含浸が十分になることを見出した。

#### [0019]

従って、本発明のプリプレグにおける樹脂含浸率は40%以上、95%以下で



#### [0020]

また、本発明のプリプレグはその片面のすべてを一面に樹脂で覆っていなければならない。プリプレグを成型してFRPを得る際には、プリプレグを成形型に貼り付ける必要があり、また、プリプレグを数プライ積層して使用するため、適度なタックがなければならない。本発明のプリプレグは片面一面を樹脂が覆っているので適度なタックを有し、取り扱い性にも優れる。

#### [0021]

本発明のプリプレグを製造する方法としては特に制限はないが、補強繊維からなるシート状補強基材の片側面からホットメルト法により樹脂を供給し、加熱及び加圧して樹脂を反対面付近まで移動させてプリプレグを製造する方法が好ましい。その際に、加熱する温度、加圧する圧力を調節して樹脂の移動量、移動具合を調整し、樹脂含浸率を40%以上、95%以下に調節する。ホットメルト法とは溶剤を含まず、樹脂の温度を上げることにより樹脂の粘度を下げて基材に樹脂を含浸させるプリプレグの製造方法であるが、ホットメルト法でプリプレグを製造する方法としては、通常はシート状補強基材の表裏面から樹脂を供給するダブルフィルム法が、含浸の面などから好ましく用いられている。しかしながら、本発明のプリプレグを製造する方法としては好ましくない。前述の通り、シート状補強基材の片面から樹脂を供給するシングルフィルム法が好ましい。

#### [0022]

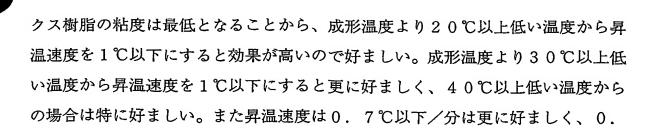
本発明のプリプレグを用いてFRPを成形する方法としては特に制限はないが 、FRPを成形する際に、50℃以下の温度で30分以上真空引きして脱気する のが好ましい。これは形成されている脱気回路を通して内部の空気を成形品外へ 導き出す為である。温度が50℃を上回った場合には樹脂の粘度が下がり、完全 に脱気する前に樹脂が移動し、脱気回路を閉鎖してしまうことがあるので好まし くない。45℃以下の温度で真空引きするのは更に好ましく、40℃以下の場合 には特に好ましい。室温未満の温度で真空引きするためには冷却装置が必要であ る為、真空引きする時の下限の温度としては室温で十分である。また時間が30 分未満の場合には完全にエアが抜けきっていない場合があるので好ましくない。 60分以上真空引きするのは更に好ましく、90分以上は特に好ましい。但し、 あまりに長時間真空引きをすると生産性も低下してしまう。真空引きする時間と して十分な時間は成形品の大きさや形状にも依存するが、通常は6時間以下で十 分である。また本発明でいう真空とは完全な真空状態ではなく、50Torr以 下の減圧状態をいう。脱気するという目的を考慮すると、減圧状態が10Tor r以下であれば更に好ましく、5Torr以下は特に好ましい。

#### [0 0 2 3]

さらに、本発明のプリプレグを用いてFRPを成形する方法の特徴は、上記の 時間を真空引きして脱気した後、真空状態を保持したまま昇温して成形すること にある。真空引きにより空気を系外に導き出した後、真空状態を保持していない と再び空気を引き込んでしまい、層間ボイド、表面ピンホールの原因となってし まう。

#### [0024]

また、本発明のプリプレグを用いてFRPを成形する方法としては成形温度よ り20℃以上低い温度から成形温度までの昇温速度が1℃以下/分であることが 好ましい。上記のように真空引きした後、真空状態を保持したまま昇温していく が、昇温途中で樹脂が一気に移動し始めると、真空状態、すなわち50Torr 以下の減圧状態で、僅かに残るエアを閉じ込めたまま硬化してしまい、わずかな 層間ボイドや表面ピンホールが残ってしまう。したがって昇温過程での樹脂の移 動速度を制限し、最後に残る僅かなエアも成形品から追い出すことが必要である 。そのためには昇温速度を遅くすれば良いが、あまり低い温度では樹脂の粘度が 高く移動能が低すぎて、樹脂が補強基材の隅々にまで含浸するのに多大な時間を 要し、生産性の低下が問題となる恐れがある。通常成形する温度付近でマトリッ



[0025]

5 ℃以下/分は特に好ましい。

#### 【実施例】

以下の実施例及び比較例では、下記に示す樹脂成分を均一に混合したものをマ トリックス樹脂として用いた。混合条件としては次の通りとした。すなわち、D ICY7とDCMU99を除く全ての成分を100℃に設定したニーダーで均一 に混合し、その後ニーダーの温度を50℃に下げ、DICY7とDCMU99を 加えて均一に混合した。

#### <マトリックス樹脂組成物>

エピコート828 (ジャパンエポキシレジン(株)社製) 40質量部

エピコート1001 (ジャパンエポキシレジン(株)社製) 40質量部

エピクロンN740 (大日本インキ化学工業(株)社製) 20質量部

DICY7 (ジャパンエポキシレジン(株)社製) 5 質量部

DCMU99(保土ヶ谷化学(株)社製)5質量部

[0026]

#### (実施例1)

マトリックス樹脂組成物を離型紙に430g/m2の樹脂目付けで均一に途工 して樹脂フィルムを調製した。この樹脂フィルムを、三菱レイヨン社製炭素繊維 クロスTRK510 (繊維目付け646g/m²、2/2綾織)の下側面から供 給し、炭素繊維クロスに樹脂を含浸させた。含浸の温度は60℃とし、圧力を調 節してプリプレグを調製した。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したとこ ろ90%であり、本発明のプリプレグであることを確認した。

#### [0027]

次に、得られた本発明のプリプレグの、離型紙側の面をツール(ステンレス製 の鋼板)側として0°で4プライ積層した。このとき、2層目以降は、離型紙側



の面とその反対側の面とが合わさるようにして積層した。真空バグ成形して30 cm角のパネルをオーブン成形した。プリプレグの積層作業等の作業性には全く問題はなかった。

成形条件は次の通りとした。室温から50℃まで3℃/分で昇温し、続いて50℃×30分、20 Torrの減圧下で保持して脱気し、その後20 Torrの減圧状態を維持しながら1℃/分で120℃まで昇温し、120℃×1時間で成形した。

得られたパネルは表面ボイドもなく、またパネルの中央部をカットして断面を 確認したところ内部にボイドも見られなかった。

#### [0028]

(比較例1)

含浸温度を70℃とした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグの断面を観察すると、離型紙側と反対側にまで樹脂が移動してきており、樹脂含浸率は100%であった。このプリプレグを実施例1と同様にして積層し、パネルを成形した。積層作業等の作業性には全く問題はなかったが、成形されたパネルの表面にはピンホールが確認された。また実施例1と同様にしてパネルの中央部断面を観察したところ、内部にボイドが多数確認された。

#### [0029]

(比較例2)

実施例1と同様にして樹脂フィルムを調製し、プリプレグを調製した。ただし 炭素繊維クロスに樹脂を含浸する条件としては室温で、加圧のみで実施した。含 浸はほとんどされておらず、樹脂を供給した面と反対側には全く樹脂は見られな かった。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したところ30%であった。こ のプリプレグを実施例1と同様にして積層し、パネルを成形した。積層は離型紙 側の面をツール側にして実施した。

得られたパネルは表面には若干数のピンホールが確認され、また実施例1と同様にして中央部断面を観察すると内部ボイドが確認された。

[0030]

1



三菱レイヨン社製炭素繊維クロスTR3110(フィラメント数3000本、平織、目付け200g/m²)に実施例1と樹脂組成物を同様にして含浸させて本発明のプリプレグを得た。樹脂含浸率を測定したところ70%であった。このプリプレグを $[0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ/90^\circ/-45^\circ/90^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ]$ のように16プライ積層し、1m角のパネルを整形した。積層は離型紙側の面をツール側にして積層した。積層作業等の作業性には全く問題はなかった。

成形条件は、室温から45 Cまで5 C/分で昇温し、45 C×60 分、7 Torr減圧下で保持して脱気し、その後80 Cまでは2 C/分で昇温し、80 Cから120 Cまでは0.7 C/分で昇温し、120 C×1 時間で成形して、1 m角のパネルを成形した。

得られたパネルは表面のピンホールもなく、実施例1と同様にして内部を観察 したがボイドは確認されなかった。

#### [0031]

#### (実施例4)

マトリックス樹脂として三菱レイヨン社製のエポキシ樹脂組成物#830を用いた。この樹脂を用いて実施例1と同様にして樹脂フィルムを調製し、TRK510に含浸させた。ただし含浸の温度は50℃とした。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したところ60%であり、得られたプリプレグが本発明のプリプレグであることを確認した。このプリプレグを用い、図3に示す形状の成形品を成形した。成形型としては木製の雌型を用いた。積層構成は $[0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ]$ のように8プライとし、離型紙側の面をツール側とし、以下離型紙側の面とその反対側の面とが合わさるようにして積層した。積層作業等作業性には全く問題はなかった。また成形条件は次の条件とした。室温から45℃まで2℃/分で昇温し、45℃×4時間、2Torrの減圧下で保持して脱気し、その後80℃まで0.5℃/分で昇温して80℃×2時間で成形した。

得られた成形品の表面にピンホールはなく、また内部をカットして断面を観察



したがボイドは確認できなかった。

[0032]

(実施例5)

実施例1で用いた樹脂を用い、シート状補強基材としてはSAERTEX社製ノンクリンプトファブリック、Quadraxial—Carbon—Gelege(+45°:Carbon 267g/ $m^2$ 、0°:Carbon 268g/ $m^2$ 、-45°:Carbon 267g/ $m^2$ 、90°:Carbon 268g/ $m^2$ 、Stitching:PES 6g· $m^2$ 、目付け1076g/ $m^2$ )を用い、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。ただし樹脂目付けは717g/ $m^2$ とした。樹脂含浸率を測定したところ75%であり、本発明のプリプレグであることを確認した。このプリプレグの面の向きを同じにして2プライ積層してFRPを成形した。成形条件は実施例1と同じ条件で実施した。得られた成形物は内部にボイドも見られず、表面にピンホールも見られなかった。

[0033]

# 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のプリプレグは、補強繊維から成るシート状補強基材にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグにおいて、片面のみ一面に樹脂が覆われており、樹脂含浸率が40%以上、95%以下であることを特徴とするプリプレグであるので、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いない、真空圧のみによる成形においても、表面のピンホールや内部のボイドがなく、外観に優れたFRPを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

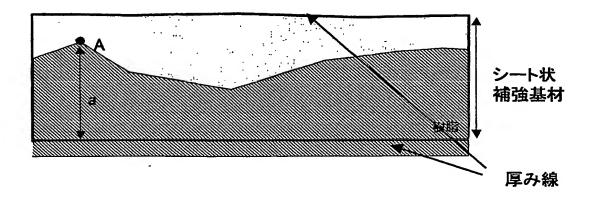
- 【図1】 シート状補強基材として、一方向に繊維を引き揃えたシートを用いたプリプレグの、繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。
- 【図2】 シート状補強基材として、織物(平織)を用いたプリプレグの、経 糸に対して垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。
  - 【図3】 実施例4で成形した成形品の形状及び大きさを示したものである。

a = b

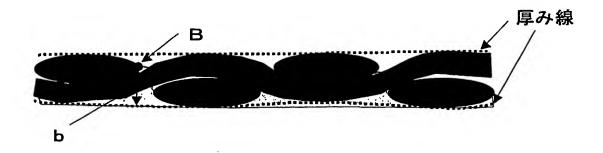




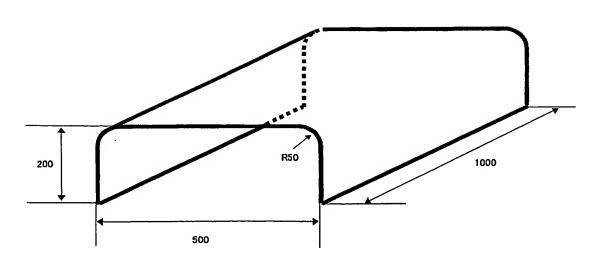
【図1】



【図2】



【図3】





# 【書類名】 要約書

#### 【要約】

【課題】従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いずに、特にオーブン成形法による真空圧のみの低圧下での成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、強度と外観に優れたFRPを得ることができるプリプレグ及びそのプリプレグを用いたFRPを提供する。

【解決手段】補強繊維からなるシート状補強基材にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグであって、シート状補強基材の片面のみが一面に樹脂で覆われており、樹脂含浸率が40%以上、95%以下であるプリプレグである。

【選択図】なし



# 特願2002-210123

# 出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1998年 4月23日

住所変更

東京都港区港南一丁目6番41号

三菱レイヨン株式会社